

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-135276

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>C 09 K 11/08  
11/56  
H 01 J 29/20

識別記号

CPC J

庁内整理番号

7043-4H  
7043-4H  
6680-5C

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ブラウン管

⑯ 特 願 昭63-287679

⑰ 出 願 昭63(1988)11月16日

⑱ 発 明 者 山 元 明 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 輝 喜 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 山 田 徹 旭 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 発 明 者 松 清 秀 次 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

明 細 書

## 1. 発明の名称

ブラウン管

## 2. 特許請求の範囲

1. 管面負荷が  $0.1 \text{ w/cm}$  以上になり得る単色ブラウン管であつて、蛍光面が組成式  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  で表わされる第1の蛍光体とこれ以外の第2の蛍光体を含み、該第2の蛍光体は電子線励起による発光エネルギー効率が第1の蛍光体の発光エネルギー効率の15%以上であり、発光輝度をカソード電流のべき関数に比例するものと近似したときのべき数 ( $\gamma$  値) が0.8以上であり、発光色度座標が  $x \leq 0.2$ ,  $y \leq 0.2$  の範囲にあつて、かつ第1の蛍光体に対する第2の蛍光体の混合重量比が0.4 ないし2.3 の範囲にあることを特徴とするブラウン管。

## 2. 上記第2の蛍光体が組成式

$$((\text{Sr}_{1-u}\text{Ca}_u\text{Eu})_x\text{Mg})_{1-u}\text{Zn}_u\text{Si}_2\text{O}_8$$

ただし  $0 \leq u \leq 0.80$

$$1 \times 10^{-2} \leq v \leq 1 \times 10^{-1}$$

$$0 \leq w \leq 1 \times 10^{-2}$$

で表わされることを特徴とする請求項第1項記載のブラウン管。

## 3. 上記第2の蛍光体が組成式

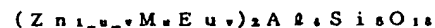


$$\text{ただし } 1 \leq u \leq 2$$

$$0.01 \leq v \leq 0.1$$

で表わされることを特徴とする請求項第1項記載のブラウン管。

## 4. 上記第2の蛍光体が組成式



ただし元素MはMg, Ca, Sr, Ba からの群から選ばれた少なくとも一種の元素であり

$$0 \leq u \leq 0.3, 0.02 \leq v \leq 0.2$$

で表わされることを特徴とする請求項第1項記載のブラウン管。

## 5. 上記第2の蛍光体が組成式



ただし  $0.005 \leq u \leq 0.05$

で表わされることを特徴とする請求項第1項記載のブラウン管。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はブラウン管に係り、特に投射(写)型テレビジョンに用いられる赤、緑、青色蛍光受像管のうちの青色受像管に関する。

(従来の技術)

カラーブラウン管用青色蛍光体としてもつばら使われている  $ZnS:Ag, Cl$  ないし  $ZnS:Ag, Al$  は発光効率の高い材料ではあるが、輝度飽和という欠点を持つことが知られている。これは電子線電流の増加に輝度の伸びが伴わず、最終的には飽和してしまう現象である。一方、電子線電流に対し、輝度が直線に近い関係を保つて増加する青色蛍光体が直線に近い関係を保つて増加する青色蛍光体も存在し、例えば特開昭61-174291では  $MgSi_2O_8:Eu$  (ただし  $M = Ba, Sr, Ca$  からなる群から選ばれた少なくとも

とも一種の元素)なる組成の蛍光体が開示されている。

このほか青色系蛍光体として例えば  $(Ca, Mg)(PO_4)_2:Eu$  についてはフィリップス・リサーチ・レポート23巻362-366頁(1968年)(Philips Res.Repts, 23 362-366 (1968))に、

$(Zn_{1-u}M_uEu)_2Al_2Si_2O_8$  については特願昭63-9568に、 $KSrPO_4:Eu$  についてはジャーナル・オブ・ジエレクトロケミカルサイエティ121巻, 1122頁, 1974年(Journal of the Electrochemical Society 121 1122 (1977))に各々述べられている。

(発明が解決しようとする課題)

投射型テレビジョンの明るさ、解像度を向上するために、電子線の電流は増加し、スポット径は減少する傾向にある。このため蛍光膜上の電流密度および温度が上昇して重大な問題をひきおこしている。第1は電流の増加に比例した輝度の増加

が見られなくなる、いわゆる輝度飽和の現象である。この輝度飽和は投射管の三原色蛍光体のうちでは青色の  $ZnS:Ag, Al$  にもつとも顕著に現われ、現在は青色の輝度飽和が投射型テレビジョンの入力電力の限界を決めている状況にある。また三原色間で輝度飽和の程度が大きく異なるために、白色を表示するための三原色の強度化、すなわち3種のカソード電流の比が白色の明るさや画面の場所によつて異なり、白色の色ずれをおこすことになる。

第2には高電流密度の電子線を長時間照射した際の蛍光膜の劣化、いわゆる焼け、の問題がある。第3には蛍光膜の温度上昇による発光色のシフトの問題がある。

上記のようにとりわけ青色蛍光体に顕著な輝度飽和が障害となっており、前項に記したように  $ZnS:Ag, Al$  に替わる材料が種々提案されている。しかし  $ZnS:Ag, Al$  は輝度飽和の欠点を除けば秀れた性質を備えており、とりわけ輝度飽和の少ない低電流域での発光効率の高さ

(エネルギー効率で22~23%)に匹敵する材料は見当たらない。

本発明はこのような青色蛍光投射管の欠点を軽減し、入力電力の限界を上げることによつて投射型テレビジョンの明るさ、解像度をさらに向上しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

第1図の曲線1は現行青色蛍光体  $ZnS:Ag, Al$  の輝度を電子線電流に対して示したものである。電子線のフォーカスがよい0.5~1mA付近の輝度飽和がとくに顕著である。しかし前述のごとく単一の材料で第1図の電流域全般について現行蛍光体をしのぐ特性の材料は未だ存在しない。そこで本発明は現行材料の欠点である輝度飽和をカバーし得る第2の蛍光体を適当な比率で現行材料と混合することにより、高電流域での輝度飽和を軽減し、輝度を改良したものである。

上記第2の蛍光体としては、組成式

$((Sr_{1-u}Ca_uEu)_3Mg)_2ZnSi_2O_8$   
ただし  $0 \leq u \leq 0.80$

$$1 \times 10^{-3} \leq v \leq 1 \times 10^{-1}$$

$$0 \leq w \leq 1 \times 10^{-2}$$

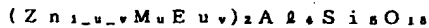
もしくは、



$$\text{ただし } 1 \leq u \leq 2$$

$$0.01 \leq v \leq 0.1$$

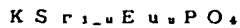
もしくは、



ただし元素MはMg, Ca, Sr, Baからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり

$$0 \leq u \leq 0.3, 0.02 \leq v \leq 0.2$$

もしくは



$$\text{ただし } 0.005 \leq u \leq 0.05$$

などの蛍光体を用いることが効果的である。

(作用)

上記第2の蛍光体の発光エネルギー効率は輝度飽和が無視できる電子線電流域におけるZnS:Ag, Alの効率の15~40%であり、同じく青色発光の蛍光体ZnS:TmやLaOBr:

付近までであれば現行蛍光膜と近い発光であり、 $y=0.08$ 程度までは実用的価値を持ち得ると考えられる。

管面負荷の高い領域で使用する場合、焼けが少ないことが重要になるが、例えば電子線電流0.5mAで2000時間動作後の輝度維持率が70%以上であることを必要条件とした。第2の蛍光体として用いる前記4種の組成式は、輝度の最大値に対し約70%以上であることを基準に規定したものである。

(実施例)

実施例1

組成式 $(Sr_{2.87}Ca_{0.1}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$

を有する蛍光体を30重量%、組成式ZnS:

Ag, Alを有する蛍光体を70重量%含有する蛍光体を約8mg/cm<sup>2</sup>の割合で塗布した蛍光膜を有する対角7インチの単色液冷型ブラウン管を作製した。蛍光体の塗布には水ガラス水溶液中での沈降法を用いた。比較のためにZnS:Ag, Alのみを8mg/cm<sup>2</sup>の割合で塗布した7インチ液冷型

Ceに比べ劣っている。しかしZnS:Tmには顕著な輝度飽和、LaOBr:Ceには顕著な焼けという欠点があるのに対し、上記第2の蛍光体の輝度飽和、焼けは比較的軽微であり、合的にはより実用価値のある材料と考えられる。これをZnS:Ag, Alと混合すると低電流域では輝度が低下するが、2~3mA以上の高電流域では現行をしのぐ輝度となり、全般的に $\gamma$ 値が改善される。また蛍光体の焼けは、各成分蛍光体の焼けを混合比(体積比)に従い加重平均した値よりもつねに軽減されており、混合による効果、例えば粒子間の充填密度の向上による放熱の改善などが仮定される。

上記第2の蛍光体の色調がZnS:Ag, Alより白色に寄っている場合は当然混合物の色調は現行より悪くなるので混合比はこの点からも規定される。管面負荷が高く温度が200℃付近まで上昇すると、ZnS:Ag, Alの発光は長波長側にシフトし、色度座標で表わすと $y=0.06$ から0.07まで変化する。したがって $y=0.07$

ブラウン管を作製した。これらをいずれも電子線加速電圧30kV、ラスターサイズ対角5インチでカソード電流を変化させて動作させ、管面輝度を測定した。

その結果ZnS:Ag, Alのみの蛍光膜の輝度は曲線1、混合蛍光膜の輝度は曲線2で表わされ、電流1.2mA以上で後者の方が高輝度となった。(輝度)  $\propto$  (カソード電流) $^\gamma$ と近似した時の指数 $\gamma$ は電流1mA付近でとくに改善されており、曲線1では約0.41であつたものが曲線2では約0.64と向上した。色度座標値は両者ともほぼ同一である。

電子線照射による蛍光面の劣化を調べるため5インチ対角のラスターで電流0.55mAにおいて2000時間動作後の輝度維持率を測定したところ、現行蛍光体のみの蛍光面では85%、本実施例の混合蛍光体では82%であつた。これに対し $(Sr_{2.87}Ca_{0.1}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$ のみの蛍光面では輝度維持率は60%であつた。したがって上記混合蛍光体は混合比率以上に輝度維持

率が高いことになる。

#### 実施例2～4

組成式  $(Sr_{2.97}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$  を有する蛍光体と組成式  $ZnS:Ag, Al$  を有する蛍光体を第1表に示すように比率を変えて混合し、これを用いて実施例1と同様にして7インチ液冷型投射型ブラウン管を作製した。5インチラスターを描かせたときの輝度は混合比3:7の時(実施例2)は第1図の曲線2に近く、7:3の時(実施例4)は第1図の曲線3で表わされ、1:1の時(実施例3)は両者の中間にある。これら混合蛍光膜の特徴は寿命試験で測定した輝度維持率が、上記2種の蛍光体の体積比(重量比÷比重比)に基づいて加算平均した値よりつねに高くなることである。

$(Sr_{2.97}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$  の発光効率 $\gamma$ は  $ZnS:Ag, Al$  より低い(輝度飽和が無視できる電流領域で約40%)が、輝度飽和は  $ZnS:Ag, Al$  より少ない( $\gamma \approx 0.83$ ) ので十分高い電流では  $ZnS:Ag, Al$  より高輝度になる。

#### 第1表. $ZnS:Ag, Al$ と

$((Sr, Eu)_3Mg)_1-xZn_xSi_2O_8$  の混合蛍光膜の特性

実施例番号	Z	混合重量比	相 対 輝 度** (%)			輝度維持率 (%)***
			0.5mA	1.0mA	5.0mA	
2	0	3/7	85	100	130	82(78)
3	0	1	83	93	120	78(73)
4	0	3/7	82	87	119	75(68)
5	0.01	3/7	85	100	128	84(80)

\*)  $ZnS:Ag, Al$  に対する

$((Sr, Eu)_3Mg)_1-xZn_xSi_2O_8$  の比率

\*\*)  $ZnS:Ag, Al$  の輝度を100とする。

\*\*\* ) 2000時間動作後の値。

ここで、上記第1表のかつこ内の数値は混合物の輝度維持率が二種の蛍光体の輝度維持率の相加平均で近似できるとした時の値。重量比÷比重比で求めた体積化を用いて計算した。比重は  $ZnS$  が約4.09、 $(Sr_{2.97}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$  が約4.21である。

る。ただし、ブラウン管動作電流域(第1図に示すように0.1～1.0mA)において  $ZnS:$

$Ag, Al$  を上まわる輝度を示するためには混合比を一定値以下に抑える必要がある。第1表および第1図に示すように混合重量比の有効な上限は

$(Sr_{2.97}Eu_{0.03})MgSi_2O_8$  が約70%である。

混合蛍光膜の色度座標は  $ZnS:Ag, Al$  の値と同一である。

#### 実施例5

組成式  $((Sr_{2.9}Eu_{0.1})_3Mg)_{0.99}Zn_{0.01}Si_2O_8$  を有する蛍光体を30重量%、 $ZnS:Ag, Al$  を70重量%含有する混合物を用いて実施例1と同様にして7インチ投射型ブラウン管を作製した。この時の特性は第1表の実施例番号5に示す。上記組成物は実施例2～4の組成物に比し、輝度維持率が改善されており、混合物としての輝度維持率も同じ混合重量比の実施例2に比べて高くなった。

#### 実施例6

組成式  $Ca_{1.94}Eu_{0.06}Mg(PO_4)_2$  を有する蛍光体を60重量%、 $ZnS:Ag, Al$  を40重量%含有する混合物を用いて実施例1と同様にして7インチ投射型ブラウン管を作製した。

$Ca_{1.94}Eu_{0.06}Mg(PO_4)_2$  の発光色度座標は  $x=0.150$ ,  $y=0.085$  であり、上記混合物の電流1mAにおける色度座標は  $x=0.152$ ,  $y=0.070$  であつた。蛍光膜輝度の電流依存性は第1図の曲線3にほぼ一致し、2.2mA以上

で現行蛍光膜を上まる輝度が得られた。

$\text{Ca}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  単独の蛍光膜の輝度維持率は60%であるが、上記混合膜の輝度維持率は約77%と混合によるメリットが現れている。

#### 実施例7～15

組成式  $(\text{M}_{1-u-v}\text{ZuEu}_v)_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$  で表わされる蛍光体30重量%と  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  70重量%とを混合し、実施例1と同様にして7インチブラウン管を作製した。ここで使用した試料の組成は第2表に一括して示してある。輝度の電流依存性は実施例7, 8の場合第1図の曲線4で表わされ2.2mA以上で現行より高い輝度を示す。実施例9～15では曲線4よりわずかに上になり2.4～2.7mA以上で現行より高くなる。色調は第2表にあるように色再現性範囲が若干狭くなる方向に動く。輝度維持率はいずれも75～78%である。

#### 実施例16

組成式  $\text{KSr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{PO}_4$  を有する蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  とを重量比で3:7の割合で混合し、実施例1と同様にして7インチ投射型ブラウン管を作製した。5インチラスターを描かせたときの輝度は第1図の曲線4に近いものであり、電子線電流が2.4mA以上で現行蛍光膜の輝度を上まわった。発光の色度座標は1mAで  $x=0.155$ ,  $y=0.072$  であった。また輝度維持率は現行蛍光膜85%に対し82%で実用可能な値であった。

#### 実施例17

組成式  $\text{KSr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$  を有する蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  とを重量比で3:7の割合で混合し、実施例1と同様にして7インチ投射型ブラウン管を作製した。5インチラスターを描かせたときの輝度は電子線電流が3mA以上で現行蛍光膜輝度を上まわり、5mAでは現行に対し105%となった。色度座標は  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  とほぼ等しく、 $x=0.155$ ,  $y=0.065$  で

#### 第2表.

蛍光体  $(\text{Zn}_{1-u-v}\text{M}_v\text{Eu}_v)_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$  と  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  の重量比3:7の混合物からなる蛍光膜の特性

実施例 番号	元素 M	パラメータ		相対輝度 (%) <sup>*</sup>	輝度維持 率(%) <sup>**</sup>	色度座標 <sup>***</sup>	
		u	v			x	y
7	—	0	0.07	108	78	0.150	0.068
8	Mg	0.3	0.1	105	75	0.150	0.068
9	Ca	0.2	0.1	105	75	0.152	0.075
10	Sr	0.1	0.02	110	76	0.155	0.064
11	Ba	0.05	0.2	108	76	0.153	0.085
12	Mg Ca	0.1 0.05	0.07	107	77	0.153	0.070
13	Ca Sr	0.1 0.1	0.07	105	75	0.155	0.084
14	Sr Ba	0.05 0.1	0.07	110	75	0.155	0.085
15	Ba Mg	0.02 0.25	0.07	105	75	0.151	0.084

\* )  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  の輝度を100とする。

\*\* ) 2000時間動作後の値。

\*\*\* ) 電流1mAにおける値。

あり、輝度維持率は対現行82%であった。

#### 実施例18

組成式  $\text{KSr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$  を有する蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  とを重量比で3:7の割合で混合し、実施例1と同様にして7インチ投射型ブラウン管を作製した。5インチラスターを描かせたときの輝度は実施例17とほぼ同じであったが、発光色調は  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  より深青色に寄り、電子線電流1mAにおける色度座標は  $x=0.150$ ,  $y=0.050$  であった。したがって相対輝度の値以上に白色輝度には貢献する。

輝度維持率は対現行82%であった。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば電子線電流の高い領域における青色投射型ブラウン管の輝度を従来より高くし、また輝度の電子線電流依存性をより直線に近くすることができる。これによりハイライト部の白色の基準色温度からのずれや、画面の中央部と端部の間の色ずれを減少できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

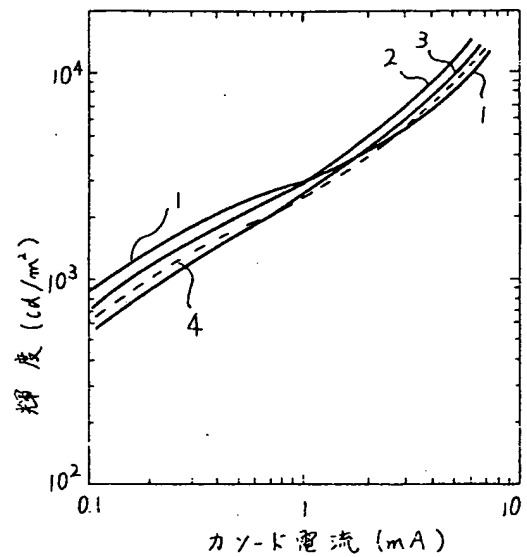
第1図は本発明の実施例の蛍光膜輝度の電子線電流依存性を示す特性図である。

1…現行蛍光体  $\text{ZnS:Ag, Al}$  のみを用いた蛍光膜、2… $(\text{Sr}_{2.87}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.03})\text{MgSi}_2\text{O}_6$  と  $\text{ZnS:Ag, Al}$  を重量比 3 : 7 で混合した蛍光膜、3… $(\text{Sr}_{2.87}\text{Eu}_{0.03})\text{MgSi}_2\text{O}_6$  と  $\text{ZnS:Ag, Al}$  を重量比 7 : 3 で混合した蛍光膜、4… $(\text{Zn}_{0.88}\text{Eu}_{0.07})_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$  または  $(\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.38}\text{Eu}_{0.10})_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$  と  $\text{ZnS:Ag, Al}$  を重量比 3 : 7 で混合した蛍光膜。

代理人 井理士 小川勝男



第 1 図



DERWENT-ACC-NO: 1990-204933  
DERWENT-WEEK: 199027  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Blue light emitting cathode ray tube - uses zinc sulphide based phosphor together with one of three other phosphors

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0287679 (November 16, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02135276 A	May 24, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02135276A	N/A	1988JP-0287679	November 16, 1988

INT-CL (IPC): C09K011/08; H01J029/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02135276A

BASIC-ABSTRACT: Homogeneous cathode ray tube having a potential tube surface

load of at least 0.1 w/square cm contains first phosphor ZnS:Ag, Al and 0.4-2.3 times of a second phosphor as much as first phosphor in wt., where luminous efficiency of second phosphor by excitation of electron beam is at least 15% as much as that of first phosphor. The gamma value is at least 0.8 and where each of x and y is up to 0.2 in coordinates of luminescent chromaticity.

USE/ADVANTAGE - Blue-colour projecting cathode ray tube is improved in luminance in range of high electron beam current. Shear of white-colour from standard colour temp. at high light part or shear of colour between centre and edge of faceplate is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS:

BLUE LIGHT EMIT CATHODE RAY TUBE ZINC SULPHIDE BASED PHOSPHOR  
ONE THREE

PHOSPHOR

DERWENT-CLASS: L03 V05

CPI-CODES: L03-C02; L03-C02B;

EPI-CODES: V05-D05B; V05-M01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-088650

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-159048